

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 1 7 3 5 9

(43) 公開日 平成10年(1998)1月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/18		C 0 4 B	35/18 Z
	35/46		H 0 1 B	3/12 3 2 5
H 0 1 B	3/12	3 2 5	H 0 1 G	4/12 3 5 8
H 0 1 G	4/12	3 5 8		4/30
	4/30		C 0 4 B	35/46 C
審査請求	未請求	請求項の数 4	F D	(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-188094

(22) 出願日 平成8年(1996)6月28日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 水野 洋一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 茶園 広一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 窪田 法明

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物と磁器コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域で使用される積層コンデンサ用の誘電体磁器組成物は焼成温度が1200～1500℃とかなり高温で、焼成のために多大な電力が必要であり、これが磁器コンデンサの製造コストを高めていた。

【解決手段】 この発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式 $X (Mg_a Zn_{(1-a)})_x SiO_{x+2} - YAl_2O_3 - ZSrTiO_3$ で表わされ、これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 $[(Mg_a Zn_{(1-a)})_x SiO_{x+2}]$ 、アルミナ $[Al_2O_3]$ 及びチタン酸ストロンチウム $[SrTiO_3]$ のモル比 [%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、上記一般式中の a 及び x の値が、

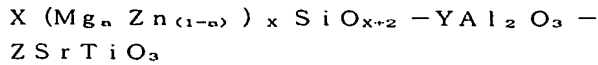
$0.1 \leq a \leq 0.8$

$0.67 \leq x \leq 1.5$

の範囲にある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



で表わされ、

これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 $[(Mg_a Zn_{(1-a)})_x SiO_{x+2}]$ 、アルミナ $[Al_2O_3]$ 及びチタン酸ストロンチウム $[SrTiO_3]$ のモル比

[%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

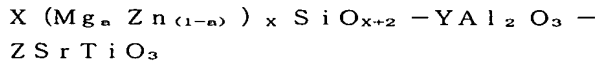
で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、上記一般式中の a 及び x の値が、

$0.1 \leq a \leq 0.8$

$0.67 \leq x \leq 1.5$

の範囲にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】 一般式



で表わされ、

これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 $[(Mg_a Zn_{(1-a)})_x SiO_{x+2}]$ 、アルミナ $[Al_2O_3]$ 及びチタン酸ストロンチウム $[SrTiO_3]$ のモル比

[%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、

上記一般式中の a 及び x の値が、

$0.1 \leq a \leq 0.8$

$0.67 \leq x \leq 1.5$

の範囲にある誘電体磁器組成物を誘電体層として用いた磁器コンデンサ。

【請求項3】 内部電極の材料として純Pdを使用したことを特徴とする請求項2に記載の磁器コンデンサ。

【請求項4】 誘電体層と内部電極とを交互に積層したことを特徴とする請求項2または3に記載の磁器コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、誘電体磁器組成物、特に数100MHz～数GHzの高周波領域で使用される0.1pF～30pF程度の低容量の磁器コンデンサの誘電体層を形成するのに適した誘電体磁器組成物

とこの誘電体磁器組成物を用いた磁器コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 低容量の磁器コンデンサの誘電体層の材料としては、従来から、 TiO_2 系材料、 $CaTiO_3$ 系材料、 $LaTiO_3$ 系材料、 $CaZrO_3$ 系材料、 $MgTiO_3$ 系材料等の低誘電率の誘電体磁器組成物が用いられていた。また、この種の磁器コンデンサの内部電極の材料としては、従来から、Pt, Ag, Pd, 卑金属 (Cu, Ni) 等が用いられていた。

【0003】 ここで、内部電極の材料中、Ptは高価な材料なのでコストを高めるという欠点があり、また、Agは誘電体層中へマイグレーションしやすく、磁器コンデンサの信頼性を低下させるという欠点があった。また、卑金属 (Cu, Ni) は材料自体のコストは低いので内部電極のコストを下げることはできるが、焼成雰囲気の影響が必要のため、この面でコストを高めるという欠点があった。

【0004】 Pdは、粒子径や表面状態にも依るが、大抵、収縮開始温度が約900℃と低いので、収縮開始温度が1200～1500℃とこれよりはるかに高い誘電体磁器組成物と高温で一体焼成した場合、収縮差からデラミネーションを生じさせ易いという欠点があったが、この欠点はPdに焼結遅延材などを添加することによって解決させられていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述した誘電体磁器組成物は焼成温度が1200～1500℃とかなり高温なので、焼成のために多大な電力が必要であり、これが磁器コンデンサの製造コストを高めているという問題があった。

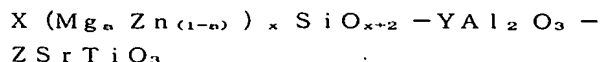
【0006】 また、数100MHz～数GHzの高周波領域で使用される0.1pF～30pF程度の低容量の積層磁器コンデンサの誘電体磁器組成物の誘電率は低いことが望まれるが、上述した誘電体磁器組成物は誘電率が20～200と比較的大きいので使い難いという問題があった。

【0007】 更に、内部電極材料としてPdを使用する場合、デラミネーションを防止するために焼結遅延材などを添加しなければならないが、このようにすると、内部電極の比抵抗が上昇してESRが増大し、高周波領域におけるQ値が低下するという問題があった。

【0008】 この発明は、1100℃以下の温度で焼成でき、純Pdを内部電極の材料として使用してもデラミネーションを生じさせない低誘電率 (ϵ_r ; 15以下) の誘電体磁器組成物とこの誘電体磁器組成物を用いた磁器コンデンサを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式



で表わされ、これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛
 $[(\text{Mg}_a \text{Zn}_{(1-a)})_x \text{SiO}_{x+2}]$ (以下、「MZ
 S」という。)、アルミナ $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 及びチタン酸
 ストロンチウム $[\text{SrTiO}_3]$ (以下、「ST」とい
 う。)のモル比[%]が、これら3種の化合物のモル比
 (X, Y, Z)を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A~Dを頂点とする多角形で囲まれた範
 囲にあり、上記一般式中のa及びxの値が、

$$0.1 \leq a \leq 0.8$$

$$0.67 \leq x \leq 1.5$$

の範囲にある。

【0010】ここで、MZSのモル比[%]を上記の範
 囲としたのは、MZSのモル比[%]が上記の範囲を逸
 脱すると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得ら
 れなくなるからである。

【0011】また、 Al_2O_3 のモル比[%]を上記の
 範囲としたのは、 Al_2O_3 のモル比[%]が上記の範
 囲を逸脱すると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体
 が得られなくなるからである。

【0012】また、STのモル比[%]を上記の範囲と
 したの、STのモル比[%]が上記の範囲より大きくな
 ると、誘電率 ϵ_r が15より大きくなったり、温度係
 数がマイナスに大きくなってしまい、また、STのモル
 比[%]が上記の範囲より小さくなると、1100℃以下
 の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるからである。

【0013】また、aの値を上記の範囲としたのは、a
 の値が上記の範囲より大きくなると、1100℃以下の
 焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、aの値が上記
 の範囲より小さくなると、焼結体の内部にポアが多く
 存在するようになってしまい、Q値が1000より小さく
 なるからである。

【0014】また、xの値を上記の範囲としたのは、x
 の値が上記の範囲より大きくなると、1100℃の焼成
 で緻密な焼結体が得られなくなり、xの値が上記の範
 囲より小さくなると、融着したり、焼結体中にポアが
 多く生成してしまい、Q値が1000より小さくなるから
 ある。

【0015】また、この発明に係る磁器コンデンサは、
 上記の誘電体磁器組成物を誘電体層として用いたもの
 である。ここで、内部電極の材料としてはPdを使用す
 ることができるが、Ag, Ptを用いてもよい。磁器コン*

*デンサは単層タイプのもの及び積層タイプのもののい
 ずれにも適用できる。

【0016】また、この発明に係る磁器コンデンサは、
 低周波領域でも十分使用できるが、特に、数100MH
 z~数GHzの高周波領域で使用される0.1pF~3
 0pF程度の低容量の磁器コンデンサとして用いるのに
 好適である。

【0017】

【発明の実施の形態】まず、MgO, ZnO及びSiO
 2を表1①及び表1②に示すような比率で秤量し、これ
 らをボールミルに入れ、湿式で15時間粉碎混合し、こ
 れらの混合物からなる泥漿を得た。次に、この泥漿を取
 り出して濾過し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、150
 ℃で十分に乾燥させ、混合物の粉末を得た。

【0018】次に、この混合物の粉末を加熱炉に入れ、
 900~1200℃で仮焼し、混合物を構成している化
 合物を相互に反応させてMZSを得た。

【0019】次に、このMZSをボールミルに入れ、湿
 式で十分に粉碎してMZSの泥漿を得た。次に、この泥
 漿を取り出して濾過し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、
 150℃で十分に乾燥させ、MZSの粉末を得た。

【0020】次に、MZS, Al_2O_3 及びSTを表1
 ①及び表1②に示すような比率で秤量し、これらをボー
 ルミルに入れ、湿式で十分に混合し、これらの混合物か
 らなる泥漿を得た。次に、この泥漿を取り出して濾過
 し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、150℃で十分に乾
 燥させ、混合物の粉末を得た。

【0021】次に、この混合物の粉末を加熱炉に入れ、
 700~900℃で2~4時間仮焼した。その後、有機
 バインダを加えて造粒し、プレス成型して直径約10m
 m、厚さ約0.5mmの円板状の試料を作製した。

【0022】次に、この試料を950~1100℃で1
 ~4時間焼成して焼結させ、Agペーストを塗布し、7
 00℃で15分間焼成して外部電極を形成させ、磁器コ
 ンデンサを形成した。

【0023】

【表1①】

【0024】

【表1②】

【0025】次に、この磁器コンデンサについて、HP
 4284A、1MHz、1V_{rms}のC, Q, 誘電率の温
 度係数(20℃を基準として85℃の変化率)、150
 ℃における絶縁抵抗(10枚の平均)を調べたところ、
 表2①及び表2②に示す通りであった。なお、TCCは
 次の数1の式を用いて算出した。

【0026】

【数1】

$$\text{TCC} [\text{ppm}/^\circ\text{C}] = \frac{C_{85} - C_{20}}{C_{20} \times 65} \times 10^6$$

【0027】

【表2①】

【0028】

【表2②】

【0029】表2①及び表2②に示す結果から、次のことがわかる。すなわち、試料No. 39, 40に示すように、MZSのモル比 [%] が65.0モル [%] より少なくなると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0030】また、試料No. 4, 19に示すように、 Al_2O_3 のモル比 [%] が10.0モル%より多くなると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 32に示すように、 Al_2O_3 のモル比 [%] が0.1モル%より少なくなると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0031】また、試料No. 41に示すように、STのモル比 [%] が34.9モル%より多くなると、誘電率が大きくなったり、温度係数がマイナスに大きくなってしまい、試料No. 1, 4に示すように、STのモル比 [%] が5.0モル%より少なくなると、1100℃

【0032】また、試料No. 20に示すように、aの値が0.8より大きくなると、1100℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 28に示すように、aの値が0.1より小さくなると、焼結体内部にボアが多く存在してしまい、Q値が1000より小さくなってしまふ。

【0033】また、試料No. 45に示すように、xの値が1.5より大きくなると、1100℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 47に示すように、xの値が0.67より小さくなると融着し易くなり、焼成適正温度幅が非常に狭くなってしまったり、焼結体中にボアが多く生成してしまい、Q値が1000より小さくなってしまふ。

【0034】なお、MZS, Al_2O_3 及びSTからなる混合物の仮焼は行っても、行わなくても、所望の特性

は得られるが、仮焼の有無で電気的特性は変化する。ただし、仮焼は添加剤と主成分、或いは添加剤同志で反応が起こり、結晶系が変化し、急激に収縮が生じたり、収縮率が大きくなる場合に有効である。すなわち、デラミネーション、クラック等の構造欠陥の抑制に有効である。

【0035】この発明の誘電体磁器組成物は、1100℃以下の焼成で焼結でき、誘電率が15以下と低く、Q値が高く(1MHzで1000以上)、150℃での抵抗率が大きく($1.0 \times 10^3 M\Omega cm$ 以上)、容量の温度係数が小さく、JIS規格の

CH特性 (−60 ~ +60 [ppm/℃])

CJ特性 (−120 ~ +120 [ppm/℃])

PH特性 (−90 ~ −210 [ppm/℃])

RH特性 (−160 ~ −280 [ppm/℃])

SH特性 (−270 ~ −390 [ppm/℃])

を満足していることがわかる。

【0036】

【発明の効果】この発明によれば、数100MHz～数GHzの高周波領域においてQ値が高く、損失の小さな低容量(0.1pF～30pF)の積層コンデンサを得ることができるという効果がある。

【0037】また、この発明によれば、誘電体磁器組成物の焼結温度を1100℃以下に低下させることができるので、デラミネーション等の構造欠陥を抑制でき、磁器コンデンサ製造の際における焼成のための電力費を低減でき、コストダウンを図ることができるという効果がある。

【0038】また、この発明によれば、内部電極の材料として純Pdを使用することができるので、信頼性の高い磁器コンデンサを得ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はMZS, Al_2O_3 及びSTのモル比 [%] を示す3成分組成図である。

【表1①】

		I材				II材		
		MZS	a	x	仮焼	Al ₂ O ₃	ST	仮焼
1	×	94.5	0.8	1.0	1100	5.5	0	-
2	○	89.5	0.8	1.0	1100	5.0	5.5	-
3	○	94.9	0.2	1.0	1100	0.1	5.0	-
4	×	85.0	0.2	1.0	1100	11.7	3.3	-
5	○	85.0	0.2	1.0	1100	10.0	5.0	-
6	○	85.0	0.2	1.0	1100	9.6	5.4	-
7	○	86.4	0.2	1.0	1100	3.0	10.6	-
8	○	84.9	0.2	1.0	1100	4.8	10.3	-
9	○	83.8	0.2	1.0	1100	6.0	10.2	-
10	○	79.8	0.2	1.0	1100	10.0	10.2	-
11	○	81.6	0.2	1.0	1000	5.8	12.7	800
12	○	81.6	0.2	1.0	1100	5.8	12.7	800
13	○	81.5	0.2	1.0	1200	5.8	12.7	800
14	○	72.5	0.2	1.0	1000	5.2	22.3	850
15	○	72.5	0.2	1.0	1100	5.2	22.3	850
16	○	72.5	0.2	1.0	1200	5.2	22.3	850
17	○	74.5	0.2	1.0	1100	2.6	22.9	-
18	○	70.9	0.2	1.0	1100	7.4	21.7	-
19	×	67.2	0.2	1.0	1100	12.2	20.6	-
20	×	84.5	1.0	1.0	1100	5.0	10.5	-
21	×	84.5	0.9	1.0	1100	5.0	10.5	-
22	○	84.5	0.8	1.0	1100	5.0	10.5	-
23	○	79.5	0.8	1.0	1100	5.0	15.5	-
24	○	78.7	0.7	1.0	1100	4.8	16.5	-
25	○	77.6	0.5	1.0	1100	5.0	17.4	-
26	○	75.9	0.2	1.0	1100	5.4	18.7	-
27	○	74.5	0.1	1.0	1100	6.0	19.5	-
28	×	73.0	0	1.0	1100	6.5	20.5	-
29	○	74.4	0.2	1.33	1070	0.1	25.5	-
30	○	87.6	0.2	1.33	1070	0.1	12.3	-
31	○	82.5	0.2	1.33	1070	1.0	18.5	-
32	×	76.0	0.2	1.33	1070	0	23.0	-
33	○	70.9	0.2	1.33	1070	0.6	28.5	-
34	○	70.8	0.2	1.33	1070	1.2	28.0	-
35	○	69.5	0.2	1.33	1070	2.5	28.0	-

【表102】

		I材				II材		
		MZS	a	x	仮焼	Al ₂ O ₃	ST	仮焼
36	○	65.0	0.2	1.33	1070	10.0	25.0	-
37	○	65.0	0.2	1.33	1070	2.0	33.0	-
38	○	65.0	0.2	1.33	1070	0.1	34.9	-
39	×	60.0	0.2	1.33	1070	10.0	30.0	-
40	×	60.0	0.2	1.33	1070	2.0	38.0	-
41	×	60.0	0.2	1.33	1070	0.1	39.9	-
42	○	83.8	0.2	1.0	1070	6.0	10.2	-
43	○	82.3	0.2	1.2	1070	6.6	11.1	-
44	○	80.2	0.2	1.5	1070	7.3	12.5	-
45	×	77.0	0.2	2.0	1070	8.5	14.5	-
46	○	75.1	0.2	0.67	1070	8.5	16.4	-
47	×	76.7	0.2	0.5	1070	8.5	17.8	-
48	○	89.9	0.2	1.33	-	1.3	10.8	-
49	○	83.3	0.2	1.33	-	1.3	15.4	-
50	○	75.5	0.2	1.33	-	1.3	23.2	-
51	○	66.9	0.2	1.33	-	2.5	30.6	-
52	○	67.8	0.2	1.33	-	1.2	31.0	-

【表201】

No.		焼成温度 [°C]	ϵ_r	Q	ρ [MΩ cm]	TCC [ppm/°C]	特性 (JIS)	備考
1	×	1100						緻密な焼結体を得られない
2	○	1100	7.5	2858	2.1E7	+72.4	CJ	
3	○	1100	7.1	2416	2.0E7	+92.4	CJ	
4	×	1100						緻密な焼結体を得られない
5	○	1100	7.8	4151	2.1E7	+8.0	CH	
6	○	1100	8.2	5872	3.0E7	-15.4	CH	
7	○	1050	8.0	8995	2.5E6	-22.1	CH	
8	○	1100	8.4	7614	3.4E6	-51.2	CH	
9	○	1100	6.1	9753	2.2E6	-38.1	CH	
10	○	1100	8.9	8588	3.9E6	-63.2	CJ	
11	○	1035	8.0	9857	1.4E6	-9.5	CH	
12	○	1035	8.3	9258	4.9E6	-11.9	CH	
13	○	1035	7.7	9421	8.1E6	+3.8	CH	
14	○	1025	11.0	8734	7.3E6	-173.0	RH	
15	○	1035	13.1	8311	7.3E6	-378.6	SH	
16	○	1025	11.5	880	3.9E7	-215.0	RH	
17	○	1000	12.6	7510	1.2E5	-279.0	RH	
18	○	1035	12.0	3168	2.0E5	-258.1	RH	
19	×	1100						緻密な焼結体を得られない
20	×	1100						緻密な焼結体を得られない
21	×	1100	8.3	4589	1.5E7	+26.7	CH	
22	○	1100	8.5	3718	2.1E7	+39.2	CH	
23	○	1100	10.6	4021	2.2E7	-66.8	CJ	
24	○	1100	9.6	2530	2.2E7	-6.3	CH	
25	○	1050	9.6	2655	1.6E7	-50.1	CH	
26	○	1050	10.7	1802	1.7E7	-152.7	PH	
27	○	1050	10.8	1748	1.7E7	-184.9	RH	
28	×	1050	7.0	866	3.6E6	-238.9	RH	
29	○	1030	11.5	7485	2.0E7	-81.5	CJ	
30	○	1030	8.1	3634	1.0E7	+20.0	CH	
31	○	975	14.0	8950	3.5E7	-220.0	RH	
32	×	1100						緻密な焼結体を得られない
33	○	1080	12.8	6457	1.8E7	-182.0	RH	
34	○	1060	13.3	6554	1.5E7	-232.0	RH	
35	○	1030	12.3	9785	1.5E7	-145.0	PH	

【表201】

No.		焼成温度 [°C]	ϵ_r	Q	ρ [MΩ cm]	TCC [ppm/°C]	特性 (JIS)	備考
36	○	1100	13.8	9568	2.8E7	-295.3	SH	
37	○	1100	14.1	7214	1.2E7	-352.3	SH	
38	○	1050	14.8	6925	8.2E6	-381.5	SH	
39	×	1100						緻密な焼結体を得られない
40	×	1100						緻密な焼結体を得られない
41	×	1100	21.5	3859	7.2E6	-475.1		
42	○	1075	8.0	8190	1.9E6	-11.4	CH	
43	○	1075	8.1	8331	1.5E7	-236	CH	
44	○	1075	7.9	9508	1.6E7	+34.8	CH	
45	×	1100						緻密な焼結体を得られない
46	○	1075	7.4	3521	1.8E7	+53.3	CH	
47	×	1075	6.9	739	2.1E7	+26.0	CH	
48	○	1050	7.2	5794	9.8E6	+73.3	CJ	
49	○	1050	8.7	5442	7.3E6	-26.3	CH	
50	○	1050	9.9	8743	4.1E7	-84.2	PH	
51	○	1050	12.1	7859	9.2E6	-215.0	RH	
52	○	1035	11.4	7547	3.5E7	-174.0	RH	

(7)

特開平10-17359

【図1】

